

EFEITO DA NITROCARBONETAÇÃO POR PLASMA PULSADO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO AISI H13¹

Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso²

Roberto Candal³

Carlos Alejandro Figueroa⁴

D. Wisnivesky⁵

Fernando Alvarez⁶

Resumo

A otimização da nitrocarbonetação por plasma para a proteção contra a corrosão em aços ferramenta é de grande interesse para a indústria metalúrgica. O aço AISI H13, em particular, é usado na fabricação de matrizes e moldes para injeção de plásticos e alumínio, por possuir alta dureza e resistência ao impacto. Neste trabalho apresentamos os efeitos da nitrocarbonetação por plasma pulsado na microestrutura, dureza e na resistência à corrosão do aço AISI H13. Visando melhorar sua resistência a corrosão, amostras do aço H13 foram nitrocarbonetadas por plasma pulsado numa atmosfera contendo diferentes proporções de $[\text{CH}_4/\text{H}_2+\text{N}_2]$. As amostras foram analisadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de elétrons (XPS), medidas de dureza e testes eletroquímicos em solução de NaCl a 0,9%. Os resultados mostram que a espessura, dureza e a resistência à corrosão aumentam com a adição de CH_4 até certo limite a partir do qual as propriedades do material se deterioram. Maior dureza e resistência a corrosão foram obtidas no aço preparado com 3% de CH_4 , que apresentou uma mono-camada compacta e homogênea de carbonitretos $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$ na superfície, contendo ~2,6 wt.% de carbono e 5,4 wt.% de nitrogênio.

Palavras-chave: Nitretação; Nitrocarbonetação; Plasma pulsado; Aço ferramenta.

EFFECT OF PULSED PLASMA NITROCARBURIZING IN CORROSION RESISTANCE OF AISI H13 TOOL STEEL

Abstract

Optimization of plasma nitrocarburizing process for corrosion protection on tool steels is of great importance to metallurgy industry. The AISI H13 is commonly used in cast dies for the aluminum and plastic industry due to the high hardness and strength. In this work we present the effects of plasma nitrocarburizing on microstructure, hardness and corrosion resistance H13 steel. In order to improve its corrosion resistance, samples of H13 steel were plasma nitrocarburized using different gaseous mixtures $[\text{CH}_4/\text{H}_2+\text{N}_2]$. The samples were analyzed by X ray diffraction, scanning electron microscopy, X ray photo-electron microscopy, hardness and electrochemical tests in a 0.9% vol. NaCl solution. The results show that the thickness, hardness and the corrosion resistance increases with the CH_4 addition until certain limit from which the properties of the material get worse. The highest hardness and corrosion resistance was achieved in the steel treated with 3% of CH_4 that present a compact and homogeneous $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$ mono-phase at surface containing ~2.6 wt.% and 5.4 wt.% of carbon and nitrogen, respectively.

Keywords: Nitriding; Nitrocarburizing; Pulsed plasma; Tool steel.

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

² Doutorando do Departamento de Física Aplicada, IFGW – UNICAMP – Campinas – SP.

³ Professor do INQUIMAE - DQIA, Universidad de Buenos Aires - Argentina.

⁴ Pós-Doutorando do Departamento de Física Aplicada, IFGW – UNICAMP – Campinas – SP.

^{5,6} Professor do Departamento de Física Aplicada, IFGW – UNICAMP – Campinas – SP.

1 INTRODUÇÃO

Tratamentos por plasma, implantação iônica e recobrimentos são métodos efetivos para melhorar a resistência ao desgaste e a corrosão de materiais metálicos.^(1,2) Estas técnicas permitem introduzir elementos químicos na superfície (~0.3mm de profundidade) do metal em condições fora do equilíbrio, causando mudanças na composição e na microestrutura do material. O aço H13 é usado para a fabricação de moldes e matrizes para trabalho a quente na indústria de injeção de plásticos e alumínio. As ferramentas construídas com este tipo de aço estão frequentemente expostas a materiais quentes (plástico e alumínio) potencializando os processos corrosivos. Evitar ou minimizar os efeitos desses processos de corrosão é um grande desafio para a indústria, uma vez que os materiais processados reagem com praticamente todos os metais e óxidos metálicos, acelerando o desgaste da ferramenta.^(3,4) Uma opção para proteger o aço contra os processos corrosivos é formar uma camada quimicamente estável e dura fortemente aderida em sua superfície, mediante a nitrocarbonetação da ferramenta com plasma pulsado. O tratamento termoquímico de nitrocarbonetação a plasma é uma variante da conhecida técnica de nitretação a plasma. Neste processo combinado, a inclusão de carbono e nitrogênio, a temperaturas abaixo da temperatura eutetóide (593°C) leva a formação de carbonitreto de ferro.⁽⁵⁾ Os principais compostos formados nesse processo são o carbonitreto ϵ -Fe₂₋₃(C,N) e o nitreto γ' -Fe₄N, que devido a suas propriedades de dureza e resistência, aumentam a vida útil das ferramentas em ambientes de desgaste, impacto e corrosão. Além de poder ser usada em vários tipos de aços, a nitrocarbonetação a plasma possui a vantagem do excelente controle do processo, e do consumo da mistura de gases utilizada.^(6,7) Outro atrativo da técnica é o relativo reduzido tempo de tratamento, consumo de energia e de ser um processo ambientalmente limpo. O problema fundamental da nitrocarbonetação é obter uma mono-camada homogênea e compacta composta pela fase hexagonal ϵ -Fe₂₋₃(N,C), visto que a literatura reporta que nos processos baseados em plasma, é um tanto difícil se produzir uma camada de compostos consistindo unicamente de carbonitreto ϵ -Fe₂₋₃(C,N) em aços comerciais, tais como os de baixo conteúdo de carbono.⁽⁸⁻¹¹⁾ Em geral, a nitrocarbonetação a plasma normalmente produz uma camada de compostos com uma mistura das fases ϵ -Fe₂₋₃(N,C), γ' -Fe₄(N,C) e/ou θ -Fe₃C. Esse tipo de camada mista é conhecido por diminuir as propriedades tribológicas do material devido às altas tensões residuais nos contornos entre as fases.⁽⁵⁾ Apesar disso, de acordo com o diagrama ternário de fases Fe-N-C, proposto por Slycke et al., e possível produzir uma monocamada exclusivamente da fase ϵ , mediante o controle apurado das quantidades de nitrogênio e carbono na atmosfera de tratamento.⁽¹²⁾ Em um plasma contendo pouco carbono, a fase γ' é formada, enquanto que ao aumentar-se o nível de carbono na atmosfera, a fase cementita é produzida. As proporções das fases formadas e as características de camada superficial são específicas para cada tipo de tratamento e dependem da composição química, estrutura do material base e dos parâmetros técnicos envolvidos no processo.⁽⁵⁾ No presente estudo apresentamos resultados relacionados com a resistência à corrosão do aço H13 em solução de NaCl em amostras obtidas com diferentes conteúdos de carbono. Os corpos de prova foram tratados com plasma pulsado mediante o controle da mistura gasosa. A evolução da estrutura cristalina da camada tratada, microestrutura, dureza, resistência à corrosão e espessura em função do conteúdo de carbono e reportada.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras do aço H13, com de 20x10x2 mm, forma obtidas comercialmente (martensítico, temperado e revenido). A Tabela 1 mostra a composição do material, determinada por análise química. Antes do tratamento, as amostras foram lixadas e polidas até a pasta de diamante (1 μ m) e limpas em banho de acetona no ultra-som.

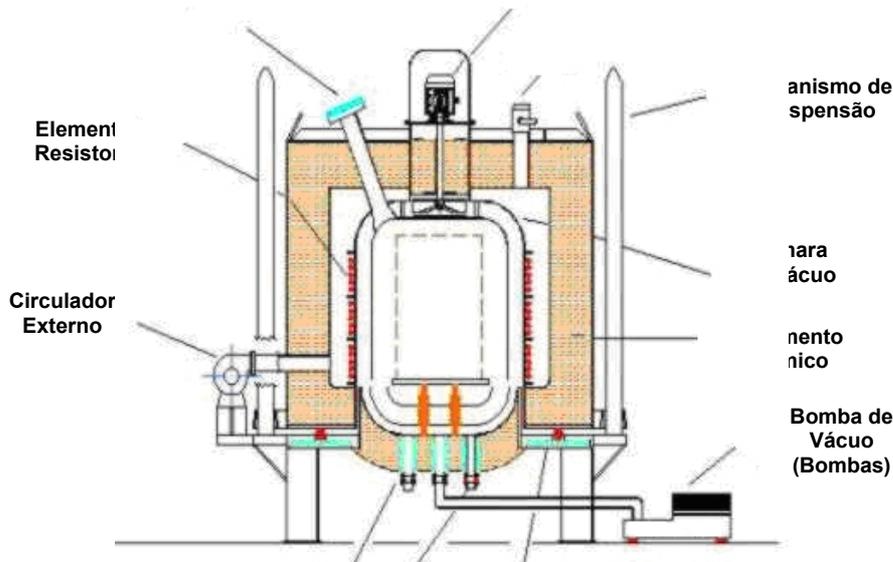


Figura 1. Esquema do forno de nitretação

Os processos de nitrocarbonetação foram conduzidos num forno industrial de plasma pulsado, integralmente desenvolvido no Plasma-Liits (*Laboratório de Implantação Iônica e Tratamento de Superfícies*).⁽¹³⁾ Um esquema do forno utilizado na nitrocarbonetação é apresentado na Figura 1. O forno é totalmente automatizado e possui capacidade para 200Kg de carga e uma fonte de tensão pulsada. A tensão e a corrente de pulso são ajustáveis de forma contínua de 0 a 1000 V e de 0 a 60 A, respectivamente. A largura do pulso pode ser variada de 20 a 1500 μ s em passos de 1 μ s com estabilidade de 0,1% na corrente.

Tabela 1. Análise química do aço AISI H13.

Elemento	Fe	C	Mn	Si	Cr	Mo	V
Concentração ($\pm 0,5$ wt.%)	90,6	0,5	0,4	1,0	5,1	1,4	0,9

As paredes do forno possuem aquecimento controlado de temperatura por meio de resistências elétricas isoladas termicamente com lã de fibras de alumínio. Essas resistências estão divididas em três setores monitorados por termopares de Fe/Constantan isolados eletricamente até 2KV, possibilitando maior uniformidade e controle de temperatura dentro do forno. O equipamento possui um sistema automatizado de introdução de gases na câmara com cinco linhas independentes, que permite as mais diversas misturas gasosas durante o tratamento. Neste trabalho, a mistura de gás consistiu de nitrogênio (N₂), hidrogênio (H₂) e metano (CH₄), todos com pureza de 99,99%. Foi usado fluxo constante de 0,35slm (*standard liters per minute*), com diferentes proporções entre os gases [CH₄/H₂+N₂]. Com propósitos de limpeza, as amostras foram submetidas a um plasma inicial de argônio

e hidrogênio durante o aquecimento até a temperatura de trabalho (575°C). Após o término do processo, as amostras foram submetidas a um resfriamento sob vácuo dentro da câmara de tratamento. Após o resfriamento, as amostras foram cortadas perpendicularmente e montadas em baquelite condutor para novamente serem lixadas e polidas até 0,05µm em sílica coloidal para que a morfologia da seção transversal e a profundidade da camada nitrocarbonetada fossem analisadas através de imagens de microscopia eletrônica de varredura em um microscópio JEOL JMS-5900LV. A camada nitretada foi revelada por “etching” químico utilizando-se Nital a 2% (2% ácido nítrico alcoólico). Em todas as amostras nitrocarbonetadas, a dureza foi obtida usando-se um nano-indentador (Nano-Test 300) com uma ponta de diamante piramidal tipo Berkovich. As curvas de carga-descarga foram analisadas mediante o procedimento de Oliver-Pharr.⁽¹⁴⁾ Para a identificação das fases cristalinas formadas na superfície das amostras, foi utilizada a técnica difração de raios-X com incidência rasante de 3° em um difratômetro Rigaku com radiação $K\alpha$ do Cobre. Para calcular a concentração relativa de carbono e nitrogênio na superfície, foi utilizada a espectroscopia de elétrons foto-emitidos por raios-X (XPS). Os espectros foram obtidos utilizando-se fótons de 1486,6eV emitidos por um alvo de Al (linha $K\alpha$) com um analisador de elétrons VG-CLAM 2. A resolução total do aparato é de ~0,85eV (largura de linha mais o analisador). As informações fornecidas por essa técnica são relativas às camadas atômicas mais externas da superfície do material (~0,5 nm).⁽¹⁵⁾ Para os testes de corrosão, foram preparados eletrodos com as amostras nitrocarbonetadas (6x3 mm² de área). Foi usado um fio de platina como contra-eletródo e um eletródo de calomel saturado (SCE) como eletródo de referência. O eletrólito usado foi uma solução aquosa contendo 0,9% em volume de NaCl. Antes das medidas, o oxigênio da solução foi removido borbulhando-se nitrogênio puro durante uma hora antes de introduzirmos os eletrodos. Para todos os testes eletroquímicos, foi usado um multi-potenciostato VMP gravando o potencial de circuito aberto por 30 minutos e em seguida as curvas de polarização potenciodinâmicas com varredura de 30mV/s em temperatura ambiente. A morfologia da superfície foi estudada antes e depois da corrosão usando-se um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-5800LV do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

3 RESULTADOS

3.1 Análise da Microestrutura

A Figura 2 mostra o padrão de difração das amostras nitrocarbonetadas, obtidas com diferentes quantidades de CH₄ (ϕ = 0-4%) na composição do fluxo de gás que alimenta a câmara de plasma. O resultado para a amostra sem tratamento também é mostrado. Devido a introdução de carbono e nitrogênio, as fases identificadas na superfície nitrocarbonetada foram α -Fe, γ' -Fe₄N, ε -Fe₂₋₃(C,N), e θ -Fe₃C (cementita). Pode ser notado que os picos referentes às fases γ' -Fe₄N e ε -Fe₂₋₃(C,N) tornam-se mais intensos com o aumento de CH₄ no plasma, até a amostra tratada com 3%. Para quantidades maiores (ϕ = 4%), essas fases desaparecem ao mesmo tempo em que a fase cementita se torna predominante. Dos padrões de difração verifica-se que uma camada pura e homogênea, composta por ε -Fe₂₋₃(C,N) foi obtida com a condição ϕ ~3% de CH₄ na câmara de tratamento. Reforçando esse resultado, temos a difração de raios-x por incidência rasante que mostra apenas a fase ε -Fe₂₋₃(C,N) na superfície (Figura 2B), concordando com as imagens de microscopia eletrônica

que mostram uma camada compacta e homogênea com até 6 μm de espessura (Figura 3D).

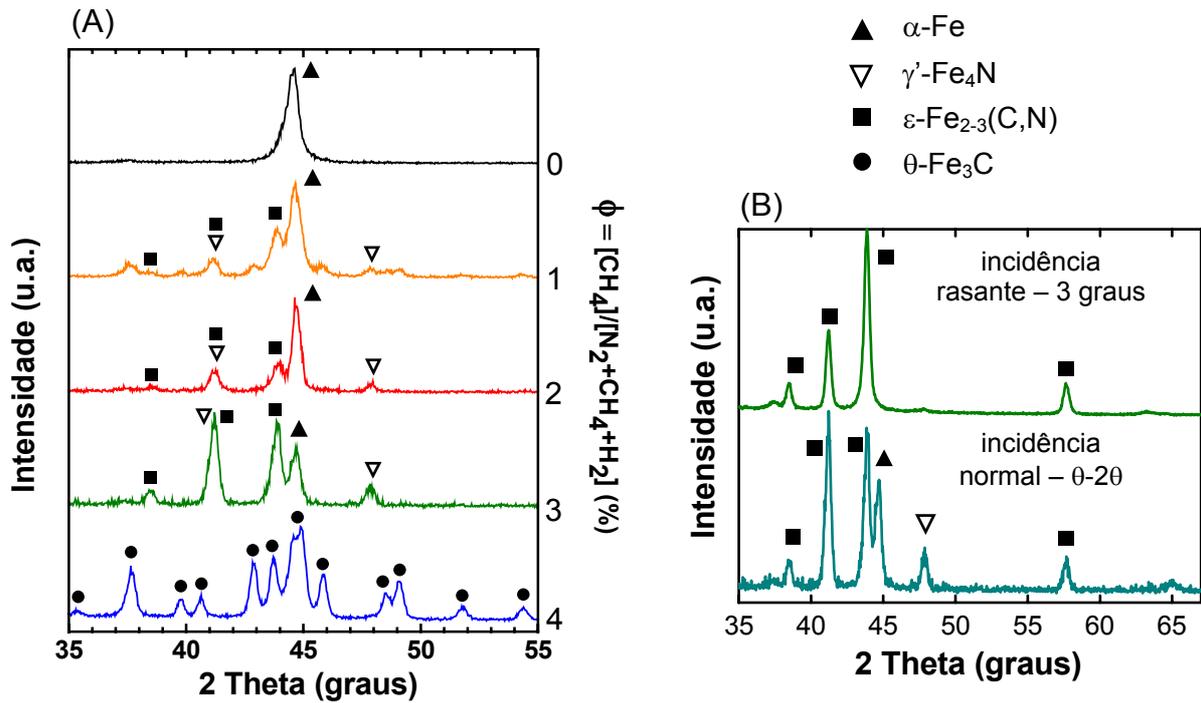


Figura 2. Difratogramas das amostras do aço H13 nitrocarbonetado a plasma com diferentes quantidades de CH₄ na atmosfera de tratamento.

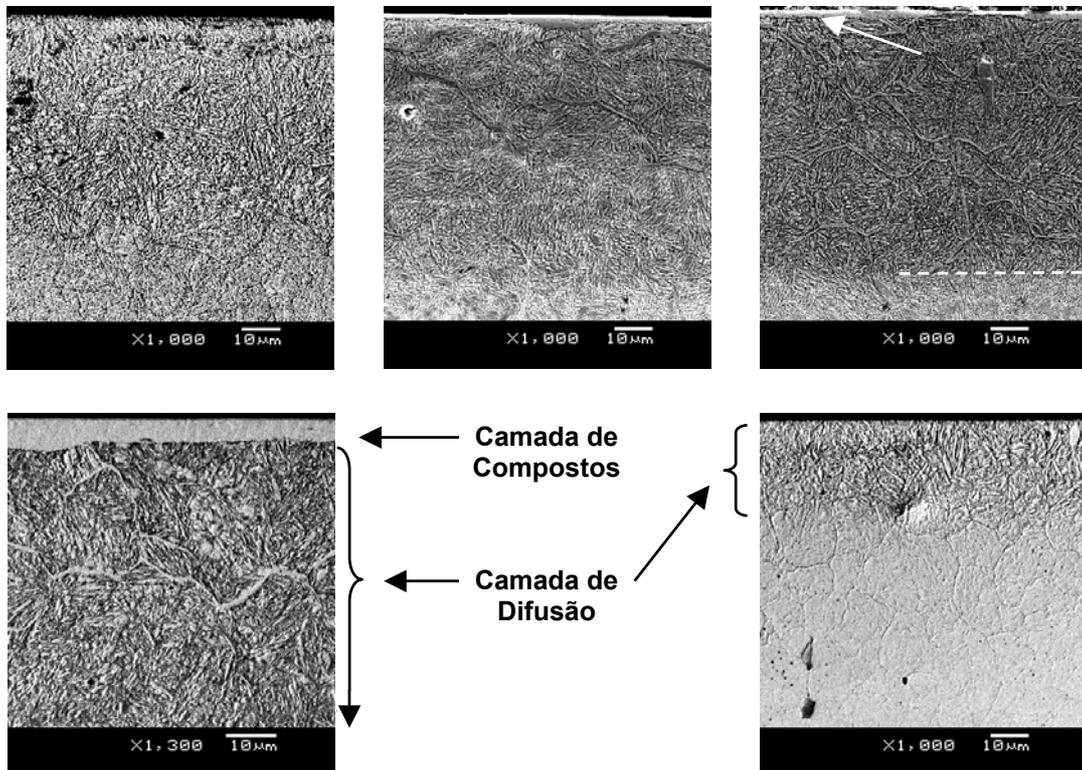


Figura 3. Micrografia do perfil da camada nitrocarbonetada do aço H13 tratado com diferentes proporções de CH₄ (ϕ) no plasma.

A Figura 3 mostra as imagens do perfil da camada nitrocarbonetada no aço H13 tratado com $\phi = 0, 1, 2, 3$ e 4% de CH_4 na mistura gasosa que alimenta a câmara de tratamento. Observa-se a presença de uma camada modificada na superfície, que aumenta de espessura com o aumento de CH_4 no plasma. Para as amostras tratadas com $\phi = 1, 2,$ e 3%, as imagens revelam a presença de uma camada de compostos na superfície mais externa, seguida por uma zona de difusão contendo carbono e nitrogênio que aumentam de espessura com o aumento no teor de CH_4 no plasma. Para as amostras tratadas sem adição de CH_4 ($\phi = 0\%$) e com $\phi = 4\%$, nenhuma camada de compostos é observada e neste último caso, a zona de difusão é reduzida. Essa redução na camada nitrocarbonetada para a amostra tratada com $\phi = 4\%$, é um resultado do excesso de carbono na atmosfera de tratamento. Esse carbono em excesso pode reduzir o potencial de nitrogênio na superfície do aço, fazendo com que menos nitrogênio difunda para o interior do material. O carbono por sua vez não consegue difundir para regiões mais profundas, permanecendo em excesso na superfície do aço, dando meios para a precipitação da fase cementita.^(5,12,16)

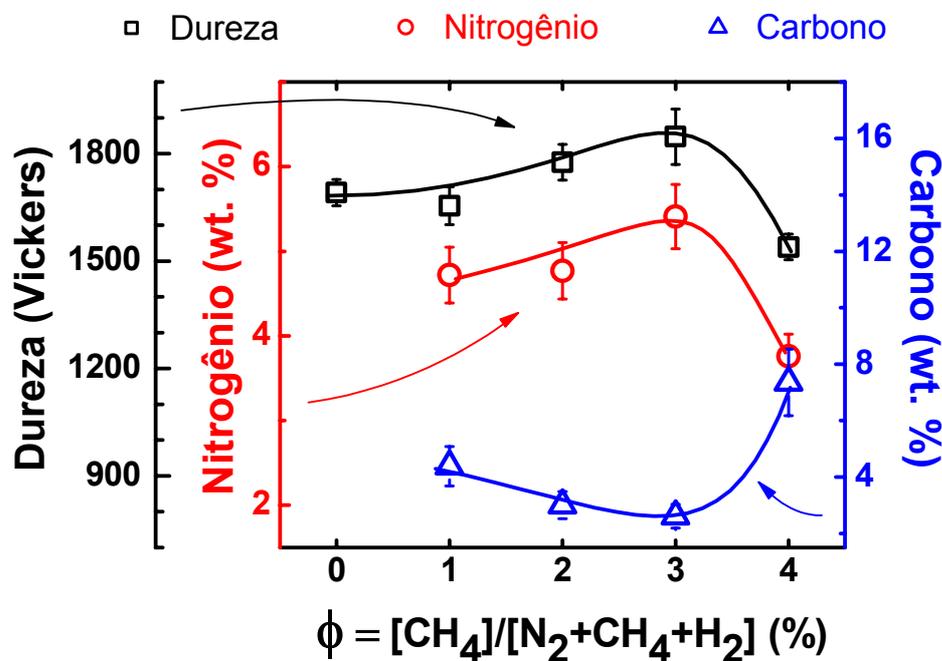


Figura 4. Dureza em função da concentração de nitrogênio (eixo esquerdo) e de carbono (eixo direito) na superfície do aço H13 tratado com diferentes quantidades de CH_4 (ϕ) na atmosfera de tratamento.

A Figura. 4 mostra a relação entre a dureza e as concentrações relativas de carbono e de nitrogênio na superfície das amostras após o tratamento. O que se observa é um aumento na dureza da superfície quando se aumenta a quantidade de CH_4 no plasma. Porém, a partir de um determinado valor, a dureza cai bruscamente. Em nosso estudo, o maior valor de dureza foi obtido no aço tratado com $\phi = 3\%$. Notemos que a quantidade de CH_4 usada no plasma é um parâmetro do processo dependendo do equipamento utilizado. Para nossas condições experimentais, os maiores valores de espessura e dureza foram obtidos para concentrações reais de 2,6 wt.% e 3 wt.% de carbono. Conclusões similares foram reportadas por Suhadi et al.⁽¹¹⁾ É importante notar que a maior dureza e espessura da camada de compostos

foi obtida sem a formação de cementita e as concentrações de carbono e nitrogênio apresentam um mínimo e um máximo respectivamente para $\phi = 3\%$. Estes dados sugerem uma relação complexa entre quantidade de CH_4 adicionada na atmosfera de tratamento e a quantidade de carbono e nitrogênio que é incorporada na superfície do material.

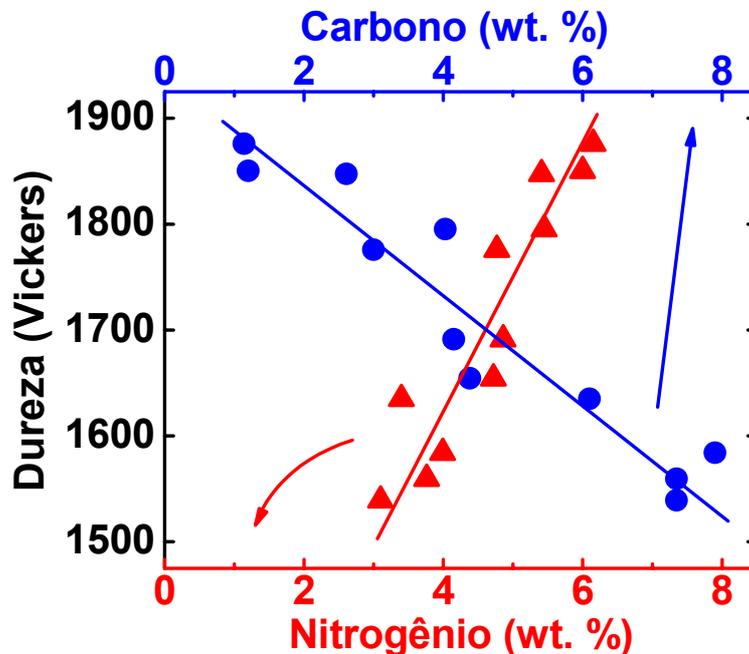


Figura 5. Dureza em função da concentração de carbono e nitrogênio na superfície do aço H13 após a nitrocarbonetação a plasma.

A Figura 5 mostra os valores das concentrações em peso (wt.%) de nitrogênio e carbono em função das misturas gasosas utilizadas obtidas por XPS. A dureza correspondente também é indicada com um eixo extra a esquerda da figura. O caráter complementar das curvas mostra que a máxima dureza é obtida para máxima concentração de nitrogênio e mínima de carbono na superfície tratada. Essa condição é observada na amostra tratada com $\phi = 3\%$ onde uma camada compacta e homogênea composta por carbonitreto $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{C},\text{N})$ foi obtida (Figura 2). Para as amostras tratadas com maior quantidade de CH_4 , a concentração de carbono aumenta e a de nitrogênio diminui, ocasionando a precipitação da fase $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$ cementita, com conseqüente diminuição da dureza da superfície.⁽¹⁷⁾

3.2 Estudo da Resistência a Corrosão

A Figura 6 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica das amostras estudadas. O gráfico mostra o valor do potencial aplicado entre os eletrodos em função do valor de corrente por unidade de área em escala logarítmica medida pelo potenciostato. De um modo geral, o potencial de corrosão é o potencial que indica o início do processo de corrosão nas amostras e seu valor corresponde ao ponto de menor corrente na curva. A corrente por sua vez é um indicador da velocidade das reações de corrosão, ou seja, maior corrente, maior corrosão. Os resultados mostram que, todas as amostras do aço H13 nitrocarbonetado com diferentes quantidades de CH_4 no plasma, apresentam melhores respostas a corrosão quando comparados com o mesmo aço sem tratamento. Dentre as amostras

nitrocarbonetadas, as que apresentaram melhores resultados foram as tratadas com adição de 2% e 3% de CH₄ no plasma (correspondente a concentração de carbono de 3 wt.% e 2,6 wt.% respectivamente), i.e., aquelas amostras que apresentaram maior espessura da camada de compostos, maior dureza, sem a presença de cementita e microestrutura homogênea e compacta. As curvas potenciodinâmicas destas duas amostras apresentam regiões de “repassivação”, onde a corrente de corrosão diminui com o aumento do potencial aplicado. Esse comportamento é importante, pois indica que o aço H13 nitrocarbonetado mesmo após o início da corrosão, pode se tornar protegido novamente para um determinado potencial aplicado, durante um determinado tempo. Para as amostras tratadas com 1% e 4% de CH₄, (correspondente a concentração de carbono de 4,4 wt.% e 7,4 wt.%) a proteção contra corrosão melhorou, mas sendo menos significativa para o caso da amostra com 4% de CH₄ atribuído à precipitação de cementita observada nesse tipo de amostra.

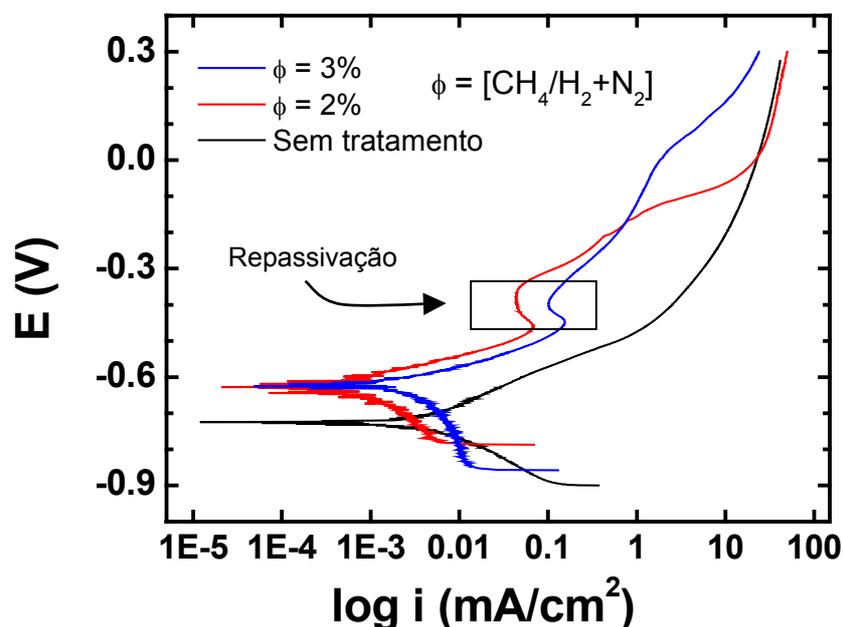


Figura 6. Curvas de polarização potenciodinâmica com concentração de CH₄ na superfície do aço H13 após a nitrocarbonetação a plasma.

A Figura 7 mostra imagens obtidas mediante microscopia eletrônica de varredura, após os ensaios de corrosão. A Figura 7A mostra uma amostra de aço H13 sem tratamento, onde se verifica a corrosão generalizada, com predominância de corrosão intergranular. Na Figura 7B, é mostrada a superfície de uma amostra tratada sem adição de CH₄. Nessa amostra verifica-se a presença de corrosão por “pits” com diâmetros em torno de 150μm. A Figura 7C, mostra a superfície de uma amostra tratada com adição de 3% de CH₄ no plasma. Nesse caso, a corrosão também ocasionou a formação de “pits”, porém com diâmetro dez vezes menor (~15μm). A corrosão por “pits” é característica em ambientes contendo íons cloreto que são altamente reativos.

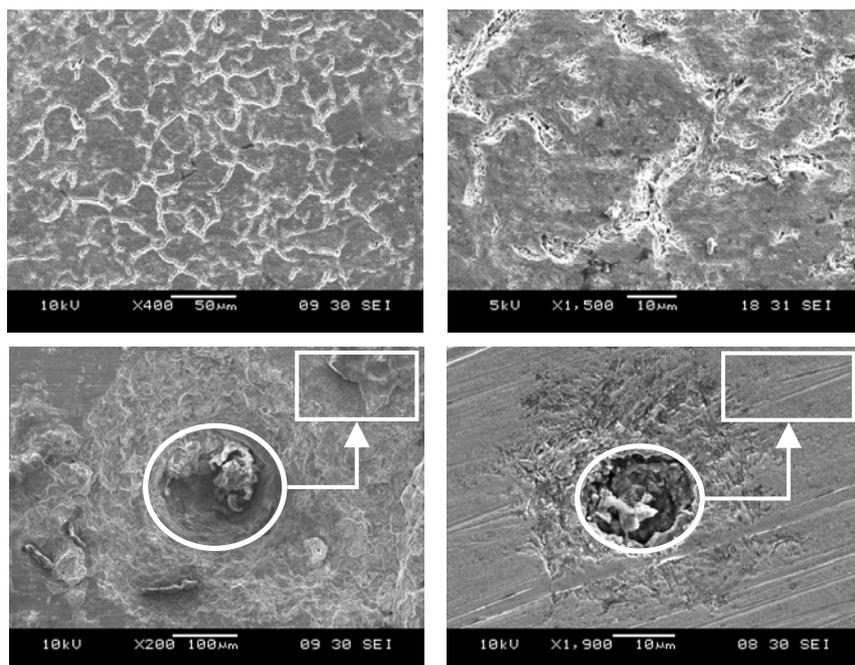


Figura 7. Micrografia da superfície do aço H13 após os testes de corrosão: Aço sem tratamento (A); aço tratado com plasma sem adição de CH₄ (B); aço tratado com plasma com adição de 3% de CH₄ (C).

4 CONCLUSÃO

As amostras do aço H13 nitrocarbonetado com 1, 2, e 3% de CH₄ no plasma, (correspondente a concentração de carbono de 4,4 wt.%, 3 wt.% e 2,6 wt.% respectivamente) apresentaram camada de compostos na superfície mais externa, seguida por uma zona de difusão contendo carbono e nitrogênio que aumentam de espessura com o aumento no teor de CH₄ no plasma. Para as amostras tratadas sem adição de CH₄ e com adição de 4% de CH₄, nenhuma camada de compostos é observada e neste último caso, a zona de difusão foi reduzida. Camadas mais duras e mais resistentes contra corrosão são obtidas com alta concentração de nitrogênio e baixa concentração de carbono. Essa condição é observada na amostra tratada com ϕ ~3% de CH₄ na câmara de tratamento. Nessa amostra, uma camada compacta e homogênea, com até 6 μ m de espessura, composta pela fase ϵ -Fe₂-₃(C,N), foi obtida com 2,6 wt.% de carbono e 5,4 wt.% de nitrogênio. Para as amostras tratadas com maior quantidade de CH₄, a dureza e a resistência da superfície também são melhoradas, porém com menos intensidade devido a precipitação da fase θ -Fe₃C cementita, que se forma devido ao acúmulo de carbono na superfície do aço, ocasionado pelo excesso CH₄ na atmosfera de tratamento.

Agradecimentos

Este trabalho foi parcialmente apoiado pela FAPESP, projeto 05/53926 e pelo convenio Argentina (CONICET)-Brasil (CNPq) de colaboração bilateral. Agradecimentos a CAPES, CNPq e FAPESP pelo fomento e ao LME/LNLS pelo apoio técnico nas medidas de microscopia eletrônica.

REFERÊNCIAS

- 1 Zhang, T. H. *et al.* A study of pulsed high-flux Ti-ion, Mo-ion, V-ion and Y-ion implantation for surface modification of resistances in wear, corrosion and oxidation. **Vacuum**, v. 45 (9), p. 945-950, 1994.
- 2 Wang, T.M.; Shi, J.; Zhang, X.S. Nitrogen ion-implantation for surface modification of 9Cr18Mo steel. **Nucl. Instrum. Methods B**, v. 72 (1), p. 55-58, 1992.
- 3 Wang, D.Q.; Shi, Z.Y.; Zou, L.J. A liquid aluminum corrosion resistance surface on steel substrate. **Appl. Surf. Sci.**, v. 214, p. 304-311, 2003.
- 4 Persson, A.; Bergström, J.; Burman, C. *et al.* Influence of deposition temperature and time during PVD coating of CrN on corrosive wear in liquid aluminium. **Surf. Coat. Technol.**, v. 146, p. 42-47, 2001.
- 5 Bell, T.; Sun, Y.; Suhadi, A. Environmental and technical aspects of plasma nitrocarburising. **Vacuum**, v. 59 (1), p. 14-23, 2000.
- 6 Chang, C.N.; Chen, F.S. Wear resistance evaluation of plasma nitrocarburized AISI 316L stainless steel. **Mat. Chem. Phys.**, v. 82, p. 281-287, 2003.
- 7 Pereloma, E.V.; Conn, A.W.; Reynoldson, R.W. Comparison of ferritic nitrocarburizing technologies. **Surf. Coat. Tech.**, v. 145, p. 44-50, 2001.
- 8 Bell, T., **Heat Treat. Met.**, v. 2 (2), p. 39-49, 1975.
- 9 Wells, A. Metallographic analysis of compound layers on ferritic nitrocarburized plain low-carbon steel. **J. Mater. Sci.**, v. 20 (7), p. 2439-2445, 1985.
- 10 Basso, R.L.O.; Figueroa, C. A.; Zagonel, L. F. *et al.* Effect of carbon on the compound layer properties of AISI H13 tool steel in pulsed plasma nitrocarburizing. **Plasma Process and Polymers**, v. 4, 2007.
- 11 Suhadi, A.; Li, C.X.; Bell, T. Austenitic plasma nitrocarburising of carbon steel in N₂H₂ atmosphere with organic vapour additions. **Surf. Coat. Technol.**, v. 200, p. 4397-4405, 2006.
- 12 Slycke, J.; Sproge, L.; Agren, J. Nitrocarburizing and the ternary Fe-N-C phase-diagram. **Scandinavian. J. Metallurgy**, v. 17 (3), p. 122-126, 1988.
- 13 Projeto Fapesp PIPE, Processo # 03/07872-1
- 14 Oliver, W.C.; Pharr, G.M. An improved technique for determining hardness and elastic-modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **J. Mater. Res.**, v. 7, p. 1564-1583, 1992.
- 15 Briggs, D.; Seah, M.P. **Practical surface analysis, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy**. Eds., New York, John Wiley & Sons, 1990.
- 16 Sun, Y.; Bell, T. Plasma surface engineering of low-alloy steel. **Mater. Sci. Eng. A**, v. 140, p. 419-434, 1991.
- 17 Honeycombe, R.W.K.; Bhadeshia, H. K. D H. **Steels: Microstructure and Properties**, 2. ed., London, Edward Arnold, 1995.